

Thème 1 : Constitution et transformation de la matière

Partie 3C. Forcer le sens d'évolution d'un système

CHAP 09-POLY Electrolyse

1. DEFINITION DE L'ELECTROLYSE

- C'est une transformation chimique forcée due à la circulation d'un courant électrique débité par un générateur.
- Lorsque le générateur de tension continu fournit de l'énergie électrique au système chimique, il peut lui imposer d'évoluer dans le sens inverse de son sens d'évolution spontanée.

2. APPLICATIONS INDUSTRIELLES :

2.1. L'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium

Permet d'obtenir du **dichlore**, du **dihydrogène**, de la **soude** et de l'**eau de javel** (cela dépend des conditions d'électrolyse).

2.2. Electrolyse à anode soluble.

On peut **purifier des métaux** comme le plomb, le fer, le zinc ou le **cuivre** :

- Pour ce dernier, on effectue une électrolyse avec deux électrodes en cuivre, **l'anode est composée de cuivre impur, la cathode de cuivre pur.**
- Ces deux électrodes plongent dans une **solution de sulfate de cuivre.**
- Pendant l'électrolyse, **l'anode va se solubiliser** : il y a **formation d'ions cuivre et les d'impuretés, non oxydables, se déposent.** L'anode s'est donc solubilisée mais aussi purifiée.
- **A la cathode, les ions cuivre sont réduits et donne du cuivre métal.**

2.3. La galvanostégie

Elle consiste à **déposer une couche de métal sur un objet** rendu conducteur :

La cathode sera constituée par l'objet à recouvrir.

- L'anode peut être constituée du métal que l'on veut déposer.
- Ces deux électrodes plongent dans un bain contenant le cation à déposer.
- La galvanoplastie suit le même procédé, dans le but de reproduire des objets :
- La cathode est cette fois-ci le moule de l'objet à reproduire qui a été rendu conducteur.
- L'anode est par exemple du cuivre et le bain une solution d'ions cuivre II.
- On obtient alors une reproduction de l'objet en cuivre.

Plus de détails sur <http://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89lectrolyse#Applications>
et http://users.skynet.be/chr_loockx_sciences/electro_page_un.htm#haut_de_page

3. FONDATEURS

- Les scientifiques pionniers de l'électrolyse sont :

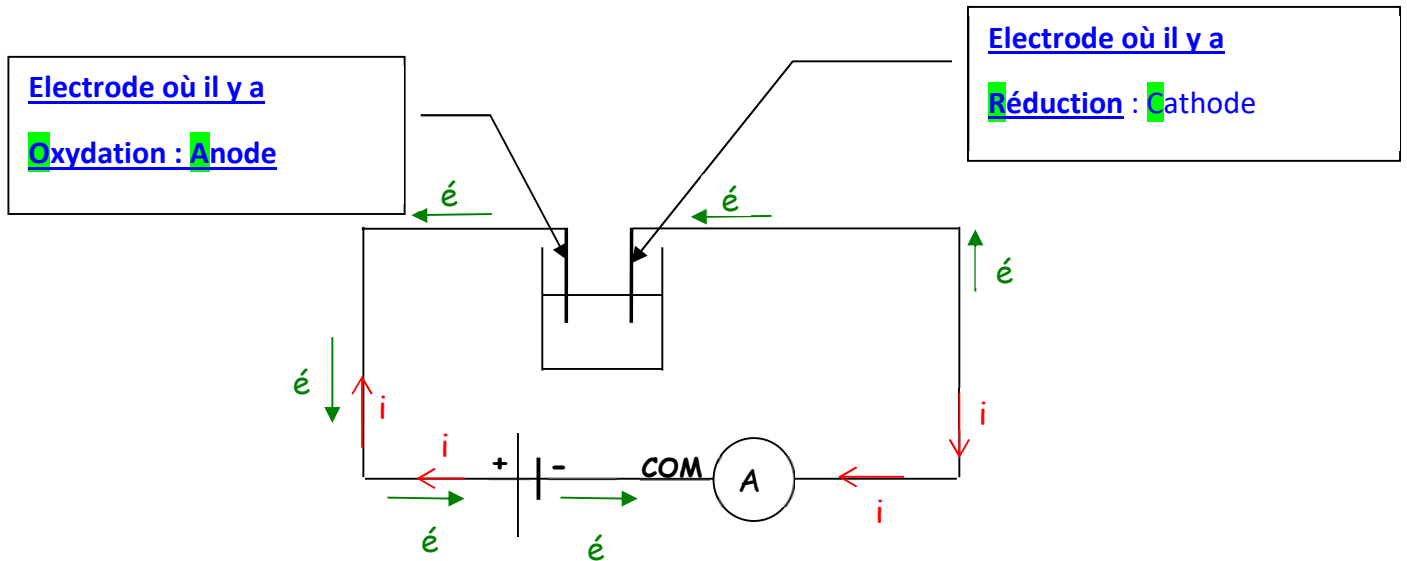
- William Nicholson (1753-1815) et Sir Anthony Carlisle (1768-1840) réalisèrent la première électrolyse le 2 mai 1800.
- Michael Faraday, scientifique britannique, est l'un des créateurs de l'électrochimie, avec Humphry Davy et avec le scientifique italien Carlo Matteucci.
- Svante Arrhenius
- Adolph Wilhelm Hermann Kolbe

- Des médecins ont développé une technique d'épilation basée sur l'utilisation de l'électrolyse:

- Dr Charles Eugene Michel, ophtalmologiste américain, a eu l'idée en 1875 d'insérer une fine aiguille chargée de courant galvanique dans les follicules pileux chez un de ses patients, à des fins d'épilation.
- Professeur Paul M. Kree, technicien et inventeur, a mis sur pied en 1916 le type d'appareil à multiples aiguilles.
- Van Zeynik fut en 1899 le premier à observer que les tissus organiques peuvent être chauffés par un courant de haute fréquence.

4. REALISATION PRATIQUE

Un électrolyseur est un récipient contenant 2 électrodes reliées à un générateur de tension continu qui impose le sens du courant électrique



5. REACTIONS AUX ELECTRODES

- Les électrons vont du pôle - vers le pôle + à l'extérieur du générateur
- L'électrode qui est le siège d'une OXYDATION (perte d'électrons) est appelée ANODE
- L'électrode qui est le siège d'une REDUCTION (gain d'électrons) est appelée CATHODE
- La borne + est en « face » de l'anode
- La borne - est « face » de la cathode

C'est l'analyse des produits formés qui permettent de déterminer les réactions qui se produisent aux électrodes

6. MOUVEMENT DES IONS DANS LA SOLUTION

- Dans la solution, les CATIONS se déplacent vers la CATHODE et les ANIONS vers L'ANODE

7. ASPECT QUANTITATIF

a) 1^{ère} formule

$$Q = n_e \cdot F$$

- Q : La quantité d'électricité en Coulomb
- n_e : Le nombre de moles d'électrons ECHANGES (en moles)
- F : La constante de Faraday qui vaut 96500 C.mol⁻¹

b) 2^{ème} formule

$$Q = I \cdot \Delta t$$

Q : La quantité d'électricité en Coulomb
I : L'intensité qui traverse le circuit (en ampères)
 Δt : La durée de fonctionnement de la pile (en secondes)

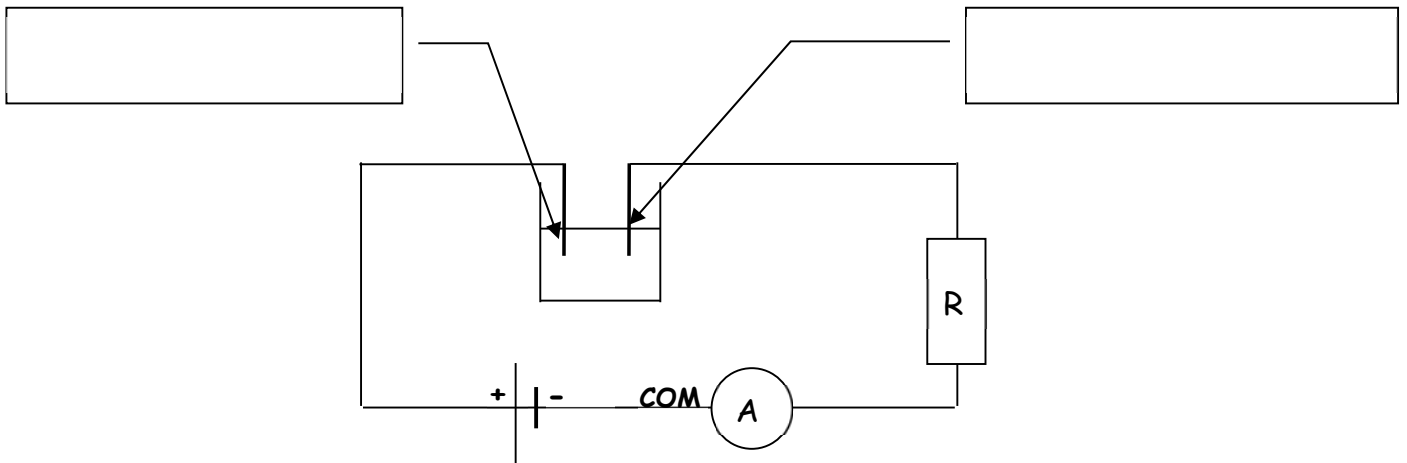
Rq : Si Δt est exprimée en heures alors Q aura comme unité les Ampère heures Ah

8. ELECTROLYSE D'UNE SOLUTION DE SULFATE DE CUIVRE II

8.1. Manipulation

- Dans un bécher, fixer deux électrodes inattaquables de carbone immergées dans une solution de sulfate de cuivre (II) $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ à 1 mol.L^{-1} (voir schéma ci-dessous)
- Réaliser un circuit électrique avec un générateur de tension, un ampèremètre et l'électrolyseur.

Appeler le prof pour vérification



8.2. Questions :

- A l'une des électrodes on observe un dégagement gazeux de dioxygène et à l'autre un dépôt solide

- Sur le schéma ci-dessus, mettre en vert le sens de circulation des électrons
- En déduire le nom des électrodes (complétez le schéma)

A LA CATHODE

c) - Quelle est l'espèce qui apparaît à LA CATHODE lorsque le générateur fonctionne ?

(Observation expérimentale)

- Indiquer le couple mis en jeu (voir les données) et entourer l'espèce présente à l'état initial dans la solution

- Ecrire la $\frac{1}{2}$ équation correspondante (avec l'espèce présente à l'état initial écrit à gauche)

A L'ANODE

d) - Quelle est l'espèce qui apparaît à L'ANODE lorsque le générateur fonctionne ?

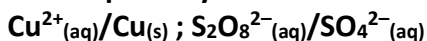
- Indiquer le couple mis en jeu (voir les données) et entourer l'espèce présente à l'état initial dans la solution

- Ecrire la ½ équation correspondante (avec l'espèce présente à l'état initial écrit à gauche)

e) Ecrire l'équation de la réaction globale.

DONNEES :

Les couples oxydant-réducteur qui peuvent intervenir sont :



Et les couples de l'eau : $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$; $\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{H}_2(\text{g})$.

9. ETUDE QUANTITATIVE DE L'ELECTROLYSE D'UNE SOLUTION DE SULFATE DE SODIUM

9.1. Manipulation

Dans l'électrolyseur à électrodes inattaquables de nickel, verser une solution de sulfate de sodium ($\text{Na}^{+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$) à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et, placer sur chaque électrode une éprouvette graduée remplie de cette même solution. Vérifier à ce qu'il n'y ait pas de bulles d'air restant dans les tubes.

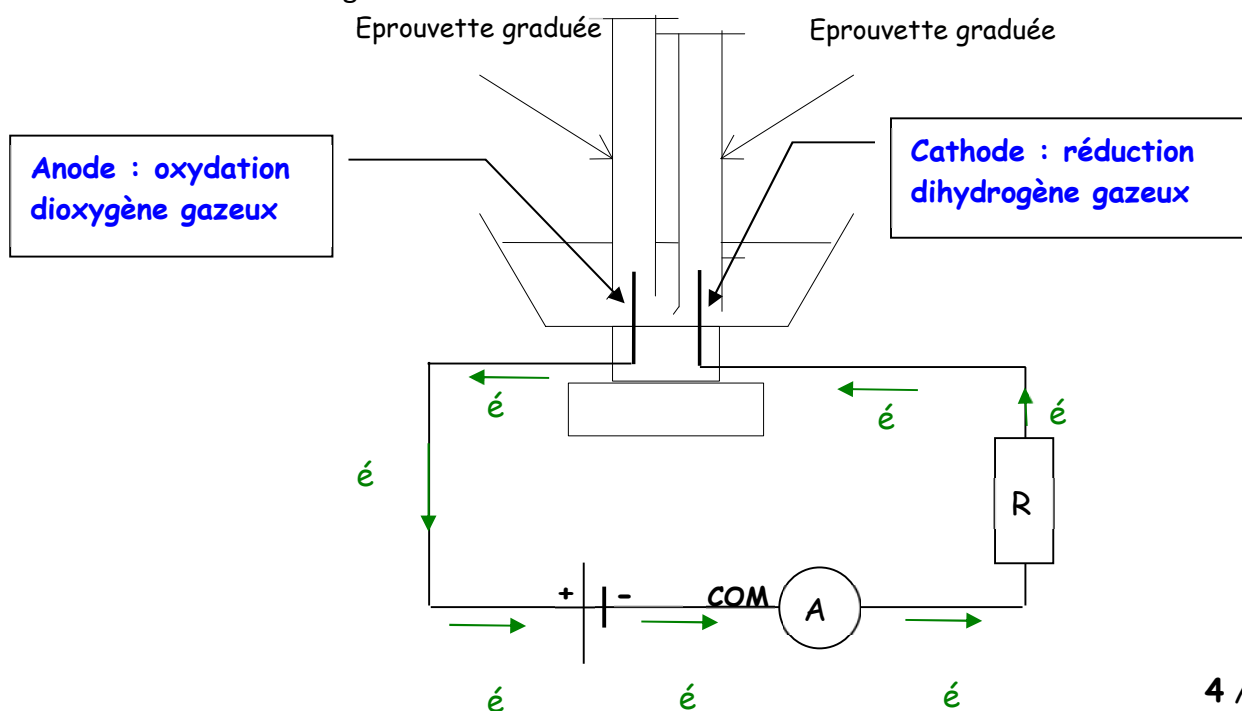
Effectuer le montage électrique. Préparer un chronomètre pour mesurer la durée de l'électrolyse.

Enclencher le chronomètre lorsque vous commencez l'électrolyse en réglant la valeur de l'intensité à une valeur voisine de **0,30A**.

a) Cette intensité doit rester constante pendant toute la durée de l'électrolyse, bien surveiller et **noter sa valeur exacte sur votre rapport**

b) Arrêter l'électrolyse au bout d'une durée de **10 minutes**.

c) Noter les valeurs des volumes des gaz formés



9.2. Questions :

On récupère à l'anode du dioxygène gazeux et à la cathode du dihydrogène gazeux

DONNEES :

Les couples oxydant-réducteur qui peuvent intervenir sont :

$\text{Na}^+(\text{aq})/\text{Na}(\text{s})$; $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})/\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ et les couples de l'eau : $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$; $\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{H}_2(\text{g})$.

a) -Ecrire **toutes** les espèces présentes à l'état initial dans la **solution**. (N'oubliez pas l'eau)

b) Ecrire les couples qui peuvent intervenir (voir données), puis souligner en rouge sur les couples les espèces présentes à **l'état initial dans la solution**

c) A l'aide du b) écrire les demi-équations **théoriquement possibles à l'Anode**.

- On rappelle qu'un couple oxydant-réducteur est noté : OXYDANT/REDUCTEUR,

- Un oxydant subit une réduction et un réducteur subit une oxydation

- Cela est noté : $\text{OXYDANT} + n \cdot e^- = \text{REDUCTEUR}$

d) A l'aide du b) écrire les demi-équations **théoriquement possibles à la cathode**.

e) On récupère à l'anode du dioxygène gazeux et à la cathode du dihydrogène gazeux :

- Ecrire la demi-équation qui a **effectivement lieu à L'ANODE**

- Ecrire la demi-équation qui a **effectivement lieu à CATHODE**

- En déduire l'équation traduisant la transformation électrochimique.

f) À partir de l'intensité et de la durée, calculer la quantité d'électricité Q mise en jeu au cours de cette électrolyse puis en déduire la quantité d'électrons $n(e^-)$ ayant circulé pendant cette durée.

(Rép : $Q = 180 \text{ C}$ et $n(e^-) = 1,87 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$)

g) À l'aide de la $\frac{1}{2}$ équation qui a lieu à L'ANODE,

- Compléter le tableau d'avancement ci-dessous

	$2\text{H}_2\text{O(l)}$	=	$\text{O}_{2(\text{g})} + .\text{H}^+ + 4.\text{e}^-$	
EI (x = 0)	<i>Excès</i>		$n_o(\text{O}_{2(\text{g})}) = 0$	<i>Excès</i> $n_o(\text{e}^-) = 0$
EC (x)	<i>Excès</i>		$n(\text{O}_{2(\text{g})}) =$	<i>Excès</i> $n(\text{e}^-) =$
EF (x_f)	<i>Excès</i>		$n_f(\text{O}_{2(\text{g})}) =$	<i>Excès</i> $n_f(\text{e}^-) =$

- Trouvez que la relation entre $n_f(\text{O}_{2(\text{g})})$ et $n_f(\text{e}^-)$ s'écrit : $n_f(\text{O}_2) = \frac{n_f(\text{e}^-)}{4}$

- Calculer le nombre de moles de dioxygène gazeux formé. (**Rép : $n_{(\text{O}_2)_f} = 4,68 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$**)

- En déduire le volume de dioxygène gazeux formé. **Donnée : $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$** (**Rép : $V_{(\text{O}_2)_f} = 11,2 \text{ mL}$**)

h) A l'aide de l'équation traduisant la transformation électrochimique,

- Compléter le tableau d'avancement ci-dessous

	$2\text{H}_2\text{O(l)}$	=	$\text{O}_{2(\text{g})} + .2\text{H}_{2(\text{g})}$	
EI (x = 0)	<i>Excès</i>		$n_o(\text{O}_{2(\text{g})}) = 0$	$n_o(\text{H}_{2(\text{g})}) = 0$
EC (x)	<i>Excès</i>		$n(\text{O}_{2(\text{g})}) =$	$n(\text{H}_{2(\text{g})}) =$
EF (x_f)	<i>Excès</i>		$n_f(\text{O}_{2(\text{g})}) =$	$n_f(\text{H}_{2(\text{g})}) =$

- Trouvez la relation entre $n_f(\text{O}_{2(\text{g})})$ et $n_f(\text{H}_{2(\text{g})})$

- Calculer le nombre de moles de dihydrogène gazeux formé. (**Rép : $n_{(\text{H}_2)_{\text{formé}}} = 9,35 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$**)

- En déduire le volume de dihydrogène gazeux formé. (**Rép : $V_{(\text{H}_2)_{\text{formé}}} = 22,4 \text{ mL}$**)